

シリカがジエン系ゴムの加硫反応に与える影響

# 秋草 拓哉・伊藤 真義\*

# Influence of Silica on the Vulcanization Reaction by Sulfur/CBS in Isoprene Rubber

Takuya AKIKUSA, Masayoshi ITO\*(Graduate School of Chemical Science and Technology, Tokyo University of Science, 1-3 kagurazakashinjuku-ku, Tokyo 162-8601, JAPAN)\*itma56@rs.kagu.tus.ac.jp

Effects of silica on the vulcanization reaction by sulfur/*N*-cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide (CBS) in isoprene rubber were studied by FT-IR and ESR. It was found that the induction time of vulcanization reaction was shortened by the addition of silica. However, the efficiency of vulcanization at the final stage of reaction was lower for silica filled sample than for unfilled one. The structure of CBS in the vulcanization system was investigated by the FT-IR at a crosslinking temperature. It was found that by the addition of silica in the system new peaks appeared at 1541 and 1598cm<sup>-1</sup>, suggesting a decomposition of CBS by silica. Further, the concentration of sulfur radical during the vulcanization was decreased by the addition of silica. However, the decomposition was suppressed by the removal of water molecules absorbed directly on silica surface. These results indicated that at an initial stage of vulcanization, most of CBS was decomposed by silanol groups which were covered with the adsorbed water, leading to the fast vulcanization reaction by sulfur, however, the concentration of CBS dropped quickly at the initial stage of vulcanization, resulting in the low efficiency of vulcanization. These results were explained by the decomposition of CBS by acid catalyst ability of silanol groups.

(Received on March 9, 2011) (Accepted on July 21, 2011)

Key Words : Isoprene Rubber, Silica, Vulcanization Reaction, ESR, FT-IR

## 1. 緒 言

ゴムに微粒子を分散させたゴムナノコンポジットは、微 粒子によるゴムの力学的補強効果が顕著であることから, 以前より多方面で使用されてきた材料である.近年,自動 車用タイヤとして省エネルギー的観点から、シリカ微粒子 を充てん剤としたゴムナノコンポジットの有用性が明らか になったこともあり、シリカを充てんしたゴム材料に関す る研究が活発に行われている<sup>1-3)</sup>.シリカをゴムの充てん 剤として用いた場合の問題点の一つに、ゴム中でのシリカ による加硫反応阻害が挙げられ、これに関する報告も多数 なされている<sup>4-6)</sup>. Choiら<sup>4)</sup>は、シリカ充てんSBR中で 認められる加硫阻害について、ガスクロマトグラフィーを 用いて検討した. その結果, シリカ粒子表面に存在するシ ラノール基 (Si-OH) が、加硫促進剤を水素結合により吸 着するために、ゴム中における加硫促進剤の実質的濃度低 下が加硫阻害の原因であると推論した.一方,児玉5)は, シリカ配合ゴムについて、加硫におよぼすシリカの阻害効 果と水分の関係を詳細に検討した.その結果、(1)加硫阻

害は、シリカの高い酸性度が原因であること、(2)含水量 増加にともないシリカの酸性度が低下することと, ステア リン酸亜鉛の生成速度が速くなると同時に加硫促進剤とし て働くステアリン酸亜鉛中間錯体の生成速度も速くなるた め、加硫が促進されると考察した. これらの報告にもとづ くと、シリカによる加硫阻害の抑制は、加硫促進剤を増量 するか、ゴム生地の水分含有量をコントロールすることに より可能と考えられる.一方,宮内ら7)は,ゴム中にお けるシリカの化学反応性について検討を行った.酸触媒の 存在下でのみ反応が進行するイソブチルビニルエーテルの カチオン重合がシリカの存在下で進行したことから、シリ カは弱いながらも酸触媒能を有することを明らかにし、ゴ ム中における分子鎖切断およびゴムゲル形成にシリカの化 学的要因が関与することを示唆した.シリカによる加硫阻 害がシリカの化学反応性が原因であるならば、その要因を 明らかにしなければ対策が困難である.

本研究では、イソプレンゴムにシラノール基数の異なる シリカ、ガラスビーズおよび典型的な酸触媒であるアルミ ナシリケートを充てんした試料について、加硫反応中にお ける赤外吸収と電子スピン共鳴測定を行い、加硫阻害の原 因をラジカルの挙動、及び加硫中における加硫促進剤の構 造安定性の検討結果から、シリカが加硫反応に与える影響

<sup>\*</sup>東京理科大学 理工学部

<sup>(〒162-8601</sup> 新宿区神楽坂1-3)

## を化学的に検討することを目的とした.

## 2. 実 験

### 2.1 原料

原料ゴムとしてイソプレンゴム (IR:Nipol 2200, 日本ゼ オン(株))を、フィラーとして湿式シリカ (Nipsil AQ, 東ソーシリカ製, AQと略記)と乾式シリカ (AEROSIL 50, 日本アエロジル製, A50と略記)を用いた. なお, AQには少量の金属酸化物が含まれ、これがシリカの化学 反応性に関与している可能性があるため、この成分を含ま ないシリカをゾル-ゲル法で作製して用いた. これらシリ カの諸特性は報告済み<sup>8)</sup>である.また、ある程度のシラ ノール基を有するものの,反応性官能基をもたないフィラ ーとしてガラスビーズ(GBと略記,東新理興製0.037~ 0.063mm φ) や,酸触媒能の影響を検討するためアルミ ナシリケート粉末 (ALDRICH社 grade135, SAと略記) を充てん剤として用いた.架橋剤として硫黄,加硫促進剤 としてN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェン アミド (CBS),加硫促進助剤として酸化亜鉛とステアリ ン酸を使用した. 試料作製は, Table 1に示した配合に従 い行った.

## 2.2 試料作製

#### 2.2.1 機械混合および測定用試料

バンバリーミキサーの温度を60℃,回転数を60rpmに 設定し,原料ゴムを1分間素練りした後,フィラーを加え て1分間,続いて酸化亜鉛,ステアリン酸を加えて2分間 混練りした後,ミキサーの回転数を45rpmに変更して硫 黄および加硫促進剤を加えて2分間混合した.混合物をミ キサーから取り出し室温まで放冷し,これを室温でロール

Ingredient	$\mathrm{phr}^{\mathrm{a})}$						
	IR-UN	IR-GB	IR-A50	IR-AQ	IR-SA		
$\mathrm{IR}^{\mathrm{b})}$	100	100	100	100	100		
Zinc Oxide	3	3	3	3	3		
Stearic acid	2	2	2	2	2		
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
$\mathrm{CBS}^{\mathrm{c})}$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
$\mathrm{GB}^{\mathrm{d})}$	-	30	-	-	-		
A50	-	-	30	-	-		
AQ	-	-	-	30	-		
$\mathrm{SA}^{\mathrm{e}^{\mathrm{)}}}$	-	-	-	-	30		

Table 1 Compound formulations

a) weight per hundred rubber b)  $\rm M_w$  = 1.36  $\times$   $\rm 10^6$ 

 $c) \quad N\-cyclohezyl-2\-benzothiazolylsulfenamide$ 

d) glass beads e) Silica-alumina catalyst

混練した後,温度160℃,圧力40MPa下で最適加硫時間 プレス加硫形成し,シリカ,ガラスビーズおよびアルミナ シリケート充てん加硫ゴムシートを得た.未充てん試料は, フィラーを混合する過程を除いて同様の操作により得た.

## 2.2.2 ゾルーゲル法によるシリカ(SG)の合成

市販の28wt%アンモニア水(NH4OH)を用い,体積分 率でH<sub>2</sub>O: NH4OH: CH<sub>3</sub>OH = 3:1:2とした混合溶媒を作 製し, 攪拌しながらNH4OHと同量のテトラメトキシシラ ンを添加した.加水分解とそれに続く重縮合による溶液の ゲル化を確認後,室温にて24時間反応を行った.得られ たゲルに濃塩酸を滴下し,析出したシリカを吸引ろ過にて 回収した.その後イオン交換水,アセトンで洗浄後, 80℃で減圧乾燥行い試料を得た.

## 2.3 測定

### 2.3.1 架橋密度測定

ファントム網目仮定より導かれた(1)式<sup>9)</sup>を用いて膨 潤法により架橋密度 v<sub>e</sub>(mol/cm<sup>3</sup>)を算出した.

 $\mathbf{v}_{e} = -2\left[\ln(1 - \mathbf{v}_{2}) + \mathbf{v}_{2} + \chi \mathbf{v}_{2}^{2}\right] / \mathbf{V} \mathbf{v}_{2}^{1/3}$ (1)

ここでVは溶媒の分子容,  $\chi$ はゴム – 溶媒間の相互作 用パラメータ,  $v_2$ は膨潤ポリマー中のポリマーの体積分 率である.今回用いた溶媒はトルエンであるため, V = 133.2 (cm<sup>3</sup>/mol), またIR – トルエンの相互作用パラメー タ  $\chi$  は 0.39<sup>10)</sup> を用いた.

## 2.3.2 ESR 測定

ESR 測定は, 日本電子製ESR スペクトロメーター (JES-FA 200)を用いて, 共鳴周波数9.45 GHzの下, 室 温と加硫温度である160℃で測定を行った.g値の決定に はMn<sup>2+</sup>マーカーの3rdシグナルと4thシグナルを使用し た.また試料中のフリーラジカル濃度の測定には,外部標 準物質として4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1oxyl radical (TEMPOL)水溶液を用い, そのピーク積分 値から算出を行った.

#### 2.3.3 FT-IR 測定

赤外吸収スペクトル測定は、パーキンエルマー社製 Spectrum One FT-IR Spectrometerを用い透過法により 行った.測定試料は、臭化カリウム(KBr:ナカライテス ク製)を用いて錠剤法で作製した.測定温度は、室温およ び160℃、スペクトルの分解能は4cm<sup>-1</sup>であった.なお 積算回数は16回とした.

#### 2.3.4 熱重量分析測定

熱重量分析は, セイコー電子工業製TG/DTA220を用 い, シリカの水分吸着量を, 昇温速度5℃/min, 温度領域 30~500℃の条件で測定した.

## 3. 結果および考察

#### 3.1 充てん系加硫試料の加硫特性

Figure 1は各種フィラーを充てんしたゴム試料の160℃

における加硫曲線を示したものである.これらの曲線から 得られた加硫特性および膨潤法より算出した架橋密度を Table 2に示した.未充てん系試料および表面活性が低い とされるガラスビーズを充てんした試料は,開始8.9 min から急激なトルク上昇が認められる典型的なトルクカーブ を示した.一方,湿式シリカ (AQ)を充てんした試料で は極端なスコーチを示した.スコーチの原因として,シリ カ表面の水分子が加硫助剤であるステアリン酸亜鉛の生成 を促進するためとの提案がなされているが<sup>11)</sup>,NBRでは シリカによるスコーチが見られないことから<sup>5)</sup>,スコーチ の原因については更なる検討が必要である.

湿式シリカ (AQ) 充てん系試料ではフィラーによる充 てん効果があるにも関わらず,未充てん系試料よりも低い 最大トルク値を示した.最大トルク値の低下は,架橋密度 の低下を意味することから,これまでの報告と同様にシリ カによる加硫反応阻害が生じたとみられる.これはTable 2に示したシリカ充てん系試料の架橋密度が低下している ことからも支持された.特筆すべきことは,アルミナシリ ケートを充てんした試料 (IR-SA) では,トルクの上昇を ほとんど示さなかったことである.IR-SA 試料では加硫反 応が十分に進行しておらず膨潤法による架橋密度測定が不 可能であったことを考え合わせると,トルクが上昇しない 原因は,大幅な加硫阻害が生じた結果であると推測される. 加硫阻害の程度を最大トルク値から推定すると, IR-SA >



Figure 1 Cure time dependence of torque at 160 °C for filled IR systems

IR-AQ>IR-A50>IR-GBとなり,これはシラノール基数 (AQ>A50>GB)<sup>8)</sup>に依存していることが分かる.先述 のとおり,シリカは弱いながらも酸触媒能を有することが 報告されている<sup>7)</sup>.これらの結果は酸触媒能を有する物質 が加硫反応を阻害していること,また主としてシリカのシ ラノール基が加硫阻害の原因であることを示唆している.

なお、トルクカーブにおける最小値には生ゴムの粘性、 フィラー充てん量などが反映されていると考えられるが、 本研究では各試料間で加硫開始時間や加硫速度に大きな差 があることから、これらの条件を統一した上での最小値に 関する検討はできなかった.

#### 3.2 シリカが加硫促進剤 CBS に与える影響

## 3.2.1 加硫反応中における ESR 測定

ゴム材料の加硫反応機構については多くの総説があり<sup>12-14</sup>, 加硫促進剤は,環状構造を有する硫黄分子を硫黄ラジカル へと活性化する役割を担っていると考えられている<sup>13,14)</sup>. 従って,加硫反応阻害の原因を検討する上で,ラジカル情 報が得られるESR法を用いることは非常に有用であると 考えられる.

Figure 2は、S/CBSに各種フィラーを混合した粉末試 料を用い、温度160℃における保持時間とラジカル濃度と の関係を示したものである.なお、本研究において粉末混 合試料の混合比率は重量比で等量とした.本研究で用いた 試料のESRスペクトルは、g値が2.004を有する吸収であ



Figure 2 Changes of radical concentration as a function of treatment time at 160°C for S/CBS/filler systems

Sample	t <sub>10</sub> /min	t <sub>90</sub> /min	$T_{max}/N \cdot m$	$T_{min}/N \boldsymbol{\cdot} m$	Crosslink density/ $10^{-4}$ mol $\cdot$ cm $^{-3}$
IR-UN	9.08	11.30	2.04	0.22	1.45
IR-GB	8.63	10.51	2.08	0.20	1.43
IR-A50	7.32	8.67	1.93	0.24	1.17
IR-AQ	0.64	5.64	1.52	0.48	0.51
IR-SA	1.88	3.85	0.27	0.10	-

Table 2 Cure characteristics for vulcanizates

ることから、吸収に関与するラジカル種は硫黄ラジカルで あると考えられる<sup>15)</sup>. ラジカル濃度の算出は、フィラー を除く単位体積当たりのSとCBSの総量を考慮し補正を 行った.SとCBSのみの系(S-CBS)では,硫黄のラジカ ル化に伴う大幅なラジカル濃度の上昇が確認された.また 加硫阻害を生じないガラスビーズを混合した系 (S-CBS-GB)においても同様に、保持時間の増加とともにラジカ ル濃度の上昇が認められた.これは加硫促進剤CBSが硫 黄分子に作用し,活性な硫黄ラジカルが生成したことによ るものであると考えられる.しかし、シリカを混合した系 では、ラジカル濃度の上昇幅が小さいことが分かる.また 注目すべきことは、アルミナシリケートを混合した系にお いて、ラジカル濃度の上昇は確認されなかったことである. これらの結果から、シリカおよびアルミナシリケートを混 合することで硫黄のラジカル化が阻害され、その結果とし て加硫反応阻害を生じていると推測される.しかし、Figure 1で見られたシリカによるスコーチの原因を, Figure 2のESR測定結果のみでは説明出来ない.

加硫反応阻害の原因は、シリカと加硫促進剤との間での 相互作用が要因であると報告がある4-6).そこで硫黄を除 いた加硫促進剤CBSと各種フィラー混合系について、温 度160℃におけるラジカルの発生状況からこの問題を検討 した. Figure 3は, 各試料の温度160℃における保持時間 と、g値が2.004の吸収スペクトルから算出したラジカル 濃度との関係をプロットしたものである. 図から明らかな ように、CBSに湿式シリカおよびアルミナシリケートを 混合した系で高いラジカル濃度が確認された. これは加硫 促進剤CBSの分解で生じた硫黄ラジカルの発生によるも のと推測される.またラジカル発生量はCBS/SAが最も 多く、CBS/AQ、CBS/A50、CBS/GBの順であることが 確認された.この結果は酸触媒能の程度が強いほど、また Si-OH基数が多いほど加硫促進剤CBSの分解反応が進行し ていると考えられる. Figure 2の結果と併せて考慮すると, 加硫促進剤 CBS はシリカの作用により分解することで、



Figure 3 Changes of radical concentration as a function of time at 160 °C for CBS/filler systems

硫黄のラジカル化に影響を与えていると考えられ,これが 加硫反応阻害の原因と推測される.

## 3.2.2 FT-IR 測定による加硫促進剤の構造解析

前節のESR 情報より、湿式シリカは加硫促進剤の分解 に関与している可能性が示唆された.そこでFT-IR測定 による構造解析を行い分光学的な観点から検討を行った. また本研究では加硫促進剤CBSの化学構造を考慮し、最 も反応性が高いと推測されるスルフェンアミド結合 (-SNH-)の吸収が現れる領域である1300-1650cm<sup>-1</sup>に 着目し考察を行った. Figure 4及び5は加硫促進剤CBSに シリカ (AQ) およびアルミナシリケート (SA) を混合し た試料のFT-IRスペクトルを示したものである.時間表 記は温度160℃における保持時間を表している. AQおよび SAを混合した両試料において,それぞれ1541,1598cm<sup>-1</sup> において新たな吸収が認められた.またCBS単独では加 熱に伴う化学構造変化が生じないことを確認している。こ れら結果はAQおよびSAが作用することでCBSの分解 に伴う化学構造変化が生じたことを示している. 1541, 1598cm<sup>-1</sup>は共にアミンやアミドに見られる吸収帯である



Figure 4 FT-IR spectra of CBS/AQ at 160 °C with different holding times



Figure 5 FT-IR spectra of CBS/SA at 160°C with different holding times

ため、CBSが有するスルフェンアミド結合の周辺で化学 構造変化が生じた可能性が高いと推察される.しかし具体 的な吸収スペクトルの帰属および分解物の化学構造に関し ては現在検討中である.

## 3.3 シリカ粒子表面の吸着水の影響

スコーチは、マスターバッチ中の水分が加硫反応を促進 することで生じる現象であると報告されている<sup>16)</sup>.シリ カ粒子表面には多数のシラノール基が存在し、多くの水分 子が吸着されている<sup>3)</sup>.そのためシリカ充てん系ゴム試料 では練り生地の含有水分量が多くなり、吸着水が加硫反応 に影響を与えることで、Figure 1で示した結果においても スコーチが生じたと推察される.しかしFigure 2から CBSへの影響は確認されたが、硫黄ラジカルの挙動にス コーチの原因と考えられる特異的な上昇はみられなかっ た.そのためシリカが加硫反応に与える影響は加硫促進剤 のみではなく、ゴムおよび加硫助剤にも影響を与えること によりスコーチが生じると考えられる.

シリカが加硫反応に与える影響に関してシリカ粒子の表面 官能基に着目した議論がなされている<sup>4-6)</sup>.さらに,吸着水 の影響を考慮した検討についても行われている<sup>5)</sup>が,その詳 細は不明な点が多い.そこで,本研究でもシリカおよびその 吸着水が加硫反応に与える影響について検討を行った.

まずシリカ表面に存在する吸着水の状態および挙動につ いて熱重量分析測定から検討を行った.Figure 6は,湿式 シリカAQの30℃~500℃におけるTGA測定結果を示し たものである.加熱によりシリカから水が放出されたと見 られる重量減少が確認され,重量減少は3段階で生じるこ とが分かった.100~150℃のStep 1では,比較的弱い水 素結合で吸着された水分子の放出と考えられる.また Step 2はシラノール基と直接的に水素結合を形成している 結合水が段階的に脱離する領域であり,Step 3はシラノー ル基間による脱水反応が生じる領域であると考えられる.



Figure 6 Weight retention loss decrease for precipitated silica from 30 to 500  $^\circ\!\!C$ 

そこで、この結果を踏まえ乾燥状態により吸着水の状態を 変化させたシリカを用いることで、シラノール基および水 分子の吸着状態がCBSの分解に与える影響について検討 を行った. Figure 7はCBSに乾燥条件が異なるシリカを 混合した試料の,温度160℃における保持時間とラジカル 濃度との関係を示したものである. 試料に用いたシリカは, 表記温度でオイルバスにて3時間減圧乾燥を行い、その後 アルゴン置換を行った系内でCBSと混合したものを測定 試料とした.なお,混合比は,前述したように重量比で 1:1である.シリカ表面の吸着水の減少に伴い、ラジカ ルの発生が抑制されることが分かった.これは吸着水の存 在がCBSの分解に関与することを示している. これより CBSの分解の原因は、シラノール基および吸着水の複合 的な要因で起こる可能性, または水分子単独の影響による ものである要因が挙げられる.そこで、CBSに水分を吸 着させた試料についてFigure 7と同様にESR測定を行い, 分解の原因が水分子単独によるものであるのか検討を行 い,その結果をFigure 8に示した.なお,水分吸着は, 臭化カリウム飽和水溶液を用い、デシケータ内の水蒸気圧 を室温でほぼ一定に保った中で72時間行った.この操作 により約4%の水分吸着による重量増加が認められた. CBSに水分吸着させた試料では、シリカまたはアルミナ シリケートを配合した際にみられたラジカルの発生は確認 されなかった. これはシリカが加硫促進剤に作用する要因 は吸着水単独の影響ではないことを意味しており、CBS の分解は、シラノール基と吸着水が複合的に作用すること で発生してことを示唆している.

#### 3.4 シリカの作用機構

これまでの結果から、典型的な酸触媒であるアルミナシ リケートを充てんした試料においてシリカと同様に加硫反 応阻害が確認されたことなどから、シリカは酸触媒として 作用することで、硫黄 – 加硫促進剤系における加硫反応阻



Figure 7 Changes of radical concentration as a function of holding time at 160  $^\circ\!C$  for CBS/AQ with different dry treatment of 140 and 230  $^\circ\!C$ 

害が生じることが示唆された. アルミナシリケートが酸触 媒として作用する機構については、ケイ素原子と結合した アルミニウム原子上の空軌道が寄与する機構が提唱されて いる17).またこれまでの報告で、シリカ中には酸化アル ミニウムなど金属酸化物が含有されることが報告されてお り<sup>18)</sup>,この影響について検討した.酸化アルミニウム等 の金属酸化物の影響を無視できるよう、ゾルーゲル法によ り合成したシリカ (SG) を用いてESR 測定を実施し、そ の結果をFigure 9に示した. AQを用いた場合と同様に, SGを添加した試料においても分解に伴うラジカル発生が 確認された.この結果は合成シリカであるSGに,酸化ア ルミニウム等の不純物が含まれていないことから、分解は 主としてシラノール基が反応点となり、その反応にはシリ カ表面の吸着水の存在が重要であることを示唆している. しかし酸触媒の作用はイオン的であるのに対し, ESR 測 定で観測された現象はラジカル反応である. その点どのよ うにシラノール基が開始点となることで酸触媒能を発現す るのか直接的な理由および機構についてはシリカの化学反 応性を考慮した更なる検討が必要である.



Figure 8 Changes of radical concentration as a function of holding time at 160  $^\circ$  for CBS/AQ with different dry treatment of 140 and 230  $^\circ$ 



Figure 9 Changes of radical concentration as a function of holding time at 160 °C for CBS, CBS/AQ and CBS/SG

#### 4. 結 論

加硫促進剤CBSはシリカにより分解されることが確認 され、これはシリカが酸触媒として働くことが原因である ことが示された.またこの分解物は硫黄のラジカル化に関 与せず、その結果として加硫反応阻害が生じることが分か った.分解は主としてシリカ表面のシラノール基が反応点 となることが示唆され、その分解にはシリカ表面の吸着水 の存在が重要であることが示された.

#### References

- 1) Ito, M.; Isago, H.; Suzuki, N.: J. Appl. Polym. Sci., 108, 1385 (2008)
- 2) Heideman, G.; Datta, R. N.; Noordermeer, W. M.: Rubber Chem. Technol., 77, 512 (2004)
- 3) Wagner, M. P.: Rubber Chem. Technol., 49, 703 (1980)
- 4) Choi, S-S.; Park, B-H.; Song, H.: Polym. Adv. Technol., 15, 122 (2004)
- 5) Kodama, S.: Nippon Gomu Kyokaishi, 78, 187 (2005)
- 6) Kim, I-J.; Kim, W-S.; Lee, D-H.; Kim, W.; Bae, J-W.: J. Appl. Polym. Sci. 117, 1535 (2010)
- 7) Miyauchi, T.; Ito, M.: Kobunshi Ronbunshu, 64, 779 (2007)
- 8) Sawanobori, J.; Ono, S.; Ito, M.: Kobunshi Ronbunshu, 57, 356 (2000)
- 9) Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., p.579 (1953)
- Barton, A. F. M.: "Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameter and Solubility Parameters", CRC Press, Boca Raton, USA, p.242 (1990)
- 11) Akiba, M.; Hasim, A. S.: Prog. Polym. Sci., 22, 475 (1997)
- 12) Kohjiya, S.: In "Gomu Kogyo Binran (4th ed)", Nippon Gomu Kyokai Ed., Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.59 (1994)
- 13) Coran, A. Y.: Rubber Chem. Technol., 37, 679 (1964)
- 14) Sagawa, S.: Nippon Gomu Kyokaishi, 44, 356 (1971)
- 15) Funatsu, J.; Ito,M.: Kobunshi Ronbunsyu, 65, 369 (2008)
- 16) Takahashi, A.; Maeda, S.; Ofuji, T.; Maeno, M.: Nippon Gomu Kyokaishi, 37, 87 (1964)
- 17) Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A.: Keii, T., Trans.: "Chemistry of Catalytic Processes", Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo p.45 (1984)
- 18) Hirata, Y.: In "Shimpan Gomu Gijutsu no Kiso", Nippon Gomu Kyokai Ed., Nippon Gomu kyokai, Tokyo p.159 (1999)

#### 日本語表記参考文献

- 5) 児玉総治:日本ゴム協会誌, 78, 187 (2005)
- 7) 宮内智行, 伊藤眞義: 高分子論文集, 64, 779 (2007)
- 8) 澤登純一,小野茂之,伊藤眞義:高分子論文集,57,356 (2000)
- 12) 粷谷信三:ゴム工業便覧(第4版),日本ゴム協会編,日本ゴム 協会,東京, p.59 (1994)
- 14) 寒川誠二:日本ゴム協会誌,44,356(1971)
- 15) 船津惇司, 伊藤眞義: 高分子論文集, 65, 369 (2008)
- 16) 高橋明,前田禎美,大藤哲哉,前野昌弘:日本ゴム協会誌, 37, 87 (1964)
- 17) Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. : 慶伊富長訳: 触媒プロ セス化学,東京化学同人, p.45 (1984)
- 18) 平田靖:新版ゴム技術の基礎,日本ゴム協会編,日本ゴム協会, 東京, p.159 (1999)